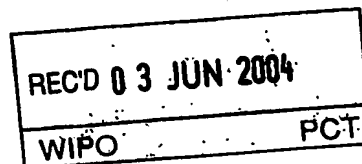


日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   4 月 1 8 日  
Date of Application:



出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 1 3 5 8 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 1 1 3 5 8 9 ]

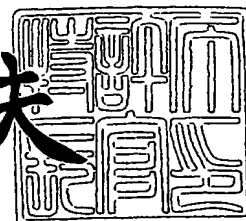
出 願 人            旭化成ケミカルズ株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   4 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 X1030476

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 77/00

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成株式会社内

    【氏名】 堀尾 光宏

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成株式会社内

    【氏名】 吉永 勇二

【特許出願人】

    【識別番号】 000000033

    【氏名又は名称】 旭化成株式会社

    【代表者】 蛭田 史郎

【代理人】

    【識別番号】 100103436

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 武井 英夫

【選任した代理人】

    【識別番号】 100068238

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 清水 猛

【選任した代理人】

    【識別番号】 100095902

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 伊藤 穰

【選任した代理人】

【識別番号】 100108693

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳴井 義夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033396

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713923

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物及びその成形体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリアミド樹脂 30～83重量%、(B) ポリフェニレンエーテル樹脂 15～68重量%、(C) ゴム状重合体 2～30重量% からなる樹脂100重量部に対して、(D) 相容化剤 0.05～2重量部、(E) ウォラストナイト2～70重量部からなる樹脂組成物であって、(A) 成分のポリアミド樹脂が相対粘度 $\eta_{r2}$  1～2.8の範囲であり、(E) 成分のウォラストナイトが平均粒子径が2～9 $\mu\text{m}$ でアスペクト比が5以上であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 成分のポリアミド樹脂が、ポリアミド6及び／又はポリアミド6, 6であることを特徴とする請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 (B) 成分のポリフェニレンエーテル樹脂が、固有粘度 $[\eta]$  が0.35～0.60の範囲であることを特徴とする請求項1または2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 (C) 成分のゴム状重合体が、イソブレン部やブタジエン部の不飽和部分が選択的に水素添加された重量平均分子量20000～30000のスチレン系のブロック共重合体であり、スチレン含有量が20～40重量%のものとスチレン含有量が50～80重量%のものと組み合わせであることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 (E) 成分のウォラストナイトが、平均粒子径が3～7 $\mu\text{m}$ の範囲であり、アスペクト比が5以上であることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 (E) 成分のウォラストナイトが、1000℃での加熱減量が1.5重量%以下であることを特徴とする請求項5記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1～6の何れかに記載の熱可塑性樹脂を成形、切削または成形・切削加工して得られる成形体。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な熱可塑性樹脂組成物に関するものである。さらに詳しく言えば、無機フィラーで強化したポリアミド／ポリフェニレンエーテル樹脂の優れた剛性、耐衝撃性及び耐熱性を損なわずに低線膨張化を図り、さらに成形性と表面外観を大幅に改良した熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアミド樹脂を無機フィラーで補強する技術は古くから種々提案されており、また実際に広く実用化されている。例えば、特許文献1にはポリアミド樹脂／ポリフェニレンエーテル樹脂／ゴム状重合体／相容化剤からなる樹脂にガラス繊維及び／又は珪酸カルシウムから選ばれるフィラーを配合した組成物が開示されているが、珪酸カルシウムの粒子径は規定されておらず、実施例も平均粒子径  $10\ \mu\text{m}$  のものが使用されている。

## 【0003】

また、特許文献2にはポリアミド樹脂／ポリフェニレンエーテル樹脂／ゴム状重合体／相容化剤からなる樹脂に平均粒子径  $5\ \mu\text{m}$  以下でアスペクト比が5以上の無機フィラーを配合した組成物などが提案されているがウォラストナイトおよび珪酸カルシウムは示されていない。

さらに、耐衝撃性や線膨張係数を改良する目的で、特許文献3に無機充填材をポリフェニレンエーテルとゴム状重合体からなる分散相側に分散させる方法や特許文献4に無機充填材をポリアミド樹脂からなる連続相側に分散させる方法などが提案されている。しかしこれらの技術では、耐衝撃性を損なわずに剛性、低線膨張係数および耐熱性を向上させ、さらに成形性と表面外観の優れたものを得る事は困難であった。

## 【0004】

## 【特許文献1】

特開昭63-101452号公報

## 【特許文献2】

特開平 02-163158 号公報

【特許文献 3】

特開平 02-261861 号公報

【特許文献 4】

特開平 04-372656 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

かかる状況下において、本発明が解決しようとする課題は、ポリアミド樹脂／ポリフェニレンエーテル樹脂／ゴム状重合体／相容化剤／無機フィラーからなる樹脂組成物の耐衝撃性を損なわずに剛性、低線膨張係数および耐熱性を向上させ、さらに成形性と表面外観の優れた樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意検討した結果、特定の平均粒子径とアスペクト比のウォラストナイトと特定の相対粘度  $\eta_r$  のポリアミドを用いることにより、耐衝撃性を損なわずに剛性、低線膨張係数および耐熱性を向上させ、さらに成形性と表面外観の優れた組成物が得られることを見出し本発明の完成に至った。

【0007】

すなわち、本発明は、以下の発明である。

1. (A) ポリアミド樹脂 30～83重量%、(B) ポリフェニレンエーテル樹脂 15～68重量%、(C) ゴム状重合体 2～30重量%からなる樹脂 100重量部に対して、(D) 相容化剤 0.05～2重量部、(E) ウォラストナイト 2～70重量部からなる樹脂組成物であって、(A) 成分のポリアミド樹脂が相対粘度  $\eta_r$  2.1～2.8の範囲であり、(E) 成分のウォラストナイトが平均粒子径が 2～9  $\mu\text{m}$  でアスペクト比が 5 以上であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

2. (A) 成分のポリアミド樹脂が、ポリアミド 6 及び／又はポリアミド 6, 6であることを特徴とする前記 1 記載の熱可塑性樹脂組成物。

3. (B) 成分のポリフェニレンエーテル樹脂が、固有粘度  $[\eta]$  が 0.35 ~ 0.60 の範囲であることを特徴とする前記 1 または 2 記載の熱可塑性樹脂組成物。

#### 【0008】

4. (C) 成分のゴム状重合体が、イソプレン部やブタジエン部の不飽和部分が選択的に水素添加された重量平均分子量 20000 ~ 300000 のスチレン系のブロック共重合体であり、スチレン含有量が 20 ~ 40 重量%のものとスチレン含有量が 50 ~ 80 重量%のものとの組み合わせであることを特徴とする前記 1 ~ 3 の何れかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

5. (E) 成分のウォラストナイトが、平均粒子径が 3 ~ 7  $\mu\text{m}$  の範囲であり、アスペクト比が 5 以上であることを特徴とする前記 1 ~ 4 の何れかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

6. (E) 成分のウォラストナイトが、1000℃での加熱減量が 1.5 重量%以下であることを特徴とする前記 5 記載の熱可塑性樹脂組成物。

7. 前記 1 ~ 6 の何れかに記載の熱可塑性樹脂を成形、切削または成形・切削加工して得られる成形体。

#### 【0009】

本発明において (A) 成分として用いられるポリアミドは、ラクタムあるいはアミノカルボン酸の重合及び等モル量の炭素原子 4 ~ 12 個を含む飽和脂肪酸ジカルボン酸と炭素原子 2 ~ 12 個を含む脂肪族ジアミンとの結合により製造することが出来るホモポリアミド及びコポリアミド等から選ばれた 1 種または 2 種以上のポリアミド樹脂である。重合の際に、所望に応じ、ジアミンを過剰に用いてポリアミド中のアミノ末端基がカルボキシル末端基より過剰に与えることが出来る。逆に過剰の二塩基酸を用いてポリアミドのカルボキシル末端基がアミノ末端基より過剰になるように調整することも出来る。

#### 【0010】

同様に、これらのポリアミドを該酸およびアミンの酸生成及びアミン生成誘導体、例えば、エステル、酸塩化物、アミン塩などから良好に製造することが出来る。このポリアミドを製造するために用いる代表的な脂肪族ジカルボン酸には、

アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸及びドデカンジオン酸が挙げられ、一方代表的な脂肪族ジアミンには、ヘキサメチレンジアミン及びオクタメチレンジアミンが挙げられる。加えて、これらポリアミドはラクタム自己縮合により製造することが出来る。脂肪族ポリアミドの例には、ポリヘキサメチレンアジパミド（ポリアミド 6, 6）、ポリヘキサメチレンアゼラミド（ポリアミド 6, 9）、ポリヘキサメチレンセバサミド（ポリアミド 6, 10）、ポリヘキサメチレンドデカノアミド（ポリアミド 6, 12）、ポリービス（*p*-アミノシクロヘキシル）メタンドデカノアミド、ポリテトレメチレンアジパミド（ポリアミド 4, 6）、ポリアミド 6、ポリアミド 10、ポリアミド 11、ポリアミド 12、ポリアミド 6, 6 6 共重合体が挙げられる。また、これらのポリアミドは、2 種以上任意の割合で使用しても良い。

#### 【0011】

また、これらのポリアミドの末端官能基はアミン末端の多いもの、カルボキシ末端の多いもの、両者のバランスしたもの、あるいはこれらの任意の比率のものが好適に用いられる。

更にポリアミドには芳香族ポリアミドも含まれ、例えば、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ポリアミド 6, 1）の如き芳香族成分を含有するコポリアミドである。かかる芳香族ポリアミド成分を含有する熱可塑性コポリアミドは、芳香族アミノ酸及び／又は芳香族ジカルボン酸、例えば、パラアミノメチル安息香酸、パラアミノエチル安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸などを主構成成分とする熔融重合が可能なポリアミドを意味する。

#### 【0012】

ポリアミドの他の構成成分となるジアミンは、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4- / 2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、ビス（*p*-アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（*p*-アミノシクロヘキシルプロパン、ビス（3-メチル、4-アミノシクロヘキシル）メタン、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（アミノ）シクロヘキサンなどを使用することが出来る。またジアミンの代わりにイソシアネート類



を用いることが出来る。例えば、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートなどである。

#### 【0013】

必要に応じて用いられる共重合体成分は特に制限なく、ラクタム若しくは炭素原子数4～12個の $\omega$ -アミノ酸、又は炭素原子数2～12個の脂肪族ジカルボン酸、及び炭素原子数2～12個の脂肪族ジアミンから誘導される化合物、例えば、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\omega$ -ラウロラクタム、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などのラクタム、又はアミノ酸、前記した各種ジアミンとアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などとの等モル塩などが利用出来る。さらにこれらのポリアミドを任意で混合しても良い。

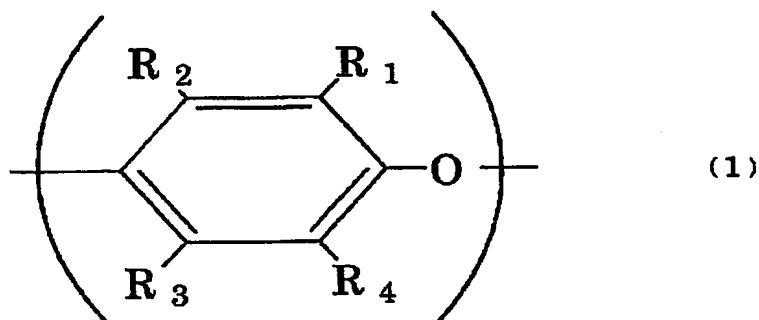
#### 【0014】

これらのポリアミドにあって好ましくは、ポリアミド4, 6、ポリアミド6、ポリアミド6, 6、ポリアミド6, 6 6共重合体、ポリアミド6, 6/6, I、ポリアミド11、ポリアミド12などが用いられる。より好ましくは、ポリアミド6、ポリアミド6, 6の単独使用または併用が好ましい。これらポリアミドは、25℃、98%濃硫酸中、濃度1%で測定した相対粘度 $\eta_r$ が2.0～2.8の範囲であることが必要であり、好ましくは2.1～2.7の範囲、さらに好ましくは2.2～2.6の範囲である。相対粘度 $\eta_r$ が2.0未満では機械的強度が不足し、2.8を超えると成形加工性が悪化するため物性劣化を生じ好ましくない。

#### 【0015】

本発明で用いる(B)成分のポリフェニレンエーテルは、下記の一般式(1)で示される繰り返し単位からなるものである。

## 【化1】



(ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  はそれぞれ、水素、ハロゲン、炭素数1～7の第一級または第二級低級アルキル基、フェニル基、ハロアルキル基、アミノアルキル基、炭化水素オキシ基または少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てているハロ炭化水素オキシ基からなる群から選択されるものであり、互いに同一であっても異なってもよい。)

## 【0016】

このポリフェニレンエーテルの具体的な例としては、例えば、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-nプロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-nブチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレンエーテル)等が挙げられ、さらに2, 6-ジメチルフェノールと他のフェノール類(例えば、2, 3, 6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール)との共重合体のごときポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。中でもポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、さらにポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)が好ましい。

## 【0017】

本発明の (B) 成分に用いるポリフェニレンエーテルは、後述する固有粘度を有するものであれば、その製法に制限は無くいかなる製造方法でも良い。例えば、米国特許第 3306874 号明細書記載の Hay による第一塩化銅とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば 2, 6-ジメチルフェノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第 3306875 号明細書、同第 3257357 号明細書及び同第 3257358 号明細書、米国特許第 4788277 号明細書、特公昭 52-17880 号公報、日本特許第 1803133 号、日本特許第 1803134 号、日本特許第 1803136 号等に記載された方法が挙げられる。

#### 【0018】

これらのポリフェニレンエーテルは、その重合度が単独重合体、共重合体ともに固有粘度  $[\eta]$  (クロロホルム溶液、30℃) で 0.30~1.0、好ましくは 0.35~0.80、さらに好ましくは 0.35~0.60 の範囲ものが用いられる。0.30 未満では耐衝撃性が不足し、1.0 を超えると成形性が悪化するため好ましくない。

さらに本願に用いられるポリフェニレンエーテル樹脂は、特開平 2-276823 号公報、特開昭 63-108059 号公報、特開昭 59-59724 号公報等に記載されているように予め、本願 (D) 成分である相容化剤により予め変性されたポリフェニレンエーテルを用いても良い。

#### 【0019】

本発明において (C) 成分として用いられるゴム状重合体としては、飽和ゴム系のエラストマーもしくは非共役ジエンを用いて得られた一部の不飽和ゴム系のエラストマーやポリスチレン及びポリブタジエンセグメントをそれぞれ 1 以上有するスチレン-ブタジエンブロック共重合体、ポリスチレン及びポリイソプレンセグメントをそれぞれ 1 以上有するスチレン-イソプレン共重合体、ポリスチレン及びイソプレン-ブタジエンの共重合体を用いられる。ここで、飽和ゴム系のエラストマーとしては、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、更に第三成分を加えた EPDM 等のオレフィンエラストマーやオレフィン系エラストマーに無水マレイン酸等の極性基やスチレン、アクリロニトリル等を

グラフトしたエラストマーが適している。

#### 【0020】

飽和ゴム系のエラストマーは、スチレン若しくはスチレンと他の共重合成分からなる分子量5000以上のセグメントを持っているのが好ましい。具体的には、ポリスチレン及びポリブタジエンセグメントをそれぞれ1個以上有するスチレン-ブタジエンブロック共重合体、ポリスチレン及びポリイソプレンセグメントをそれぞれ1以上有するスチレン-イソプレン共重合体、ポリスチレン及びイソプレン-ブタジエンの共重合体をそれぞれ1個以上1つ以上有するブロック共重合体のイソプレン部やブタジエン部の不飽和部分を選択的に水素添加したブロック共重合体やエチレン、プロピレン、ブテン、非共役ジエン成分を共重合したポリオレフィンエラストマーにスチレンもしくはスチレンと他の共重合成分グラフト重合したものである。これらのなかで好ましいゴム状重合体は、イソプレン部やブタジエン部の不飽和部分が選択的に水素添加されたスチレン系のブロック共重合体であり、好ましい重量平均分子量は20000～300000の範囲であり、スチレンの含有量は20～80重量%の範囲である。特に好ましくはスチレン含有量20～40重量%とスチレン含有量50～80重量%のイソプレン部やポリブタジエン部の不飽和部分が選択的に水素添加されたスチレン系ブロック共重合体の組み合わせであり、その好ましい比率は80/20～20/80重量比である。

#### 【0021】

本発明の(D)成分に用いられる相容化剤は不飽和基すなわち炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合と、極性基すなわちポリアミド樹脂中に含まれるアミド結合、連鎖末端に存在するカルボキシル基、アミノ基と親和性や、化学反応性を有する官能基とを同一分子内の併せもつ化合物である。かかる官能基としては、カルボン酸基、カルボン酸より誘導される基即ちカルボキシル基の水素原子あるいは水酸基が置換した各種の塩やエステル、酸アミド、酸無水物、イミド、酸アジド、酸ハロゲン化物、あるいはオキサゾリン、ニトリル、ニトリルなどの官能基、エポキシ基、アミノ基、水酸基、又は、イソシアヌル基などが挙げられる。

## 【0022】

不飽和基と極性基を併せ持つ化合物すなわち、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸誘導体、不飽和エポキシ化合物、不飽和アルコール、不飽和アミン、不飽和イソシアン酸エステル等が主に用いられる。具体的には、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸の半アルキルエステル、マレイン酸アミド、マレイン酸イミドなどが挙げられるが、この中で無水マレイン酸、マレイン酸が好ましい。これらの相溶化剤には必要により、ラジカル開始剤を併用することも可能である。

本願 (D) 成分である相容化剤の添加量は、前記 (A)、(B)、(C) 成分の合計量 100 重量部に対して、0.05～3 重量部、好ましくは 0.1～2 重量部の範囲で選ぶことが望ましい。この添加量が、0.05 重量部未満では、分散相の粒子径が大きくなり物性上好ましくないし、また 3 重量部を超える添加量を用いてもそれによる効果の増大は認められず、分解、変色等の不具合が生じるし、経済的にも不利である。この相容化剤は前述した様に (B) ポリフェニレンエーテル樹脂と予め反応させておくことも可能である。

## 【0023】

本発明の (E) 成分に用いられるウォラストナイトは、珪酸カルシウムを成分とする天然鉱物を精製、粉碎及び分級したものである。また、人工的に合成したものも使用可能である。一般的にはガラス繊維の代替として、平均繊維径  $40\ \mu\text{m}$  で繊維長  $600\ \mu\text{m}$  の大粒子径のものが広く用いられているが、本発明では平均粒子径が  $2\sim9\ \mu\text{m}$  の範囲でありアスペクト比が 5 以上のものが、好ましくは平均粒子径が  $3\sim7\ \mu\text{m}$  の範囲でアスペクト比が 5 以上のものが、さらに好ましくは平均粒子径が  $3\sim7\ \mu\text{m}$  の範囲でアスペクト比が 8 以上のものが使用される。平均粒子径が  $9\ \mu\text{m}$  を超えると耐衝撃性が低下するとともに外観が悪化するため好ましくなく、平均粒子径が  $2\ \mu\text{m}$  未満では押出、成形の過程での破損が多く、剛性が低下し、線膨張係数が増加するため好ましくない。アスペクト比が 5 未満では剛性、線膨張係数の改良効果が小さいため好ましくない。

## 【0024】

さらに、本発明のウォラストナイトは  $1000^\circ\text{C}$  での加熱減量が 1.5 重量%

以下のものが成形品の表面外観の点で好ましい。

これらウォラストナイトには、表面処理剤として、高級脂肪酸またはそのエステル、塩等の誘導体（例えば、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸アミド、ステアリン酸エチルエステルなど）やカップリング剤（例えば、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコニウム系など）を必要により使用することが出来る。その使用量はウォラストナイトに対して0.05重量%～5重量%の範囲である。

(E) 成分は、(A)、(B) 及び (C) からなる樹脂100重量部に対して、2～80重量部の範囲で使用され、好ましくは2～70重量部、より好ましくは5～60重量部の範囲である。2重量部未満ではフィラーによる補強効果が不足し、80重量部を超えると耐衝撃性の低下と共に表面外観が悪化するため好ましくない。

#### 【0025】

本発明組成物における (A) ポリアミド樹脂、(B) ポリフェニレンエーテル樹脂、(C) ゴム状重合体の構成割合は、(A) 成分が30～83重量%、好ましくは35～75重量%、(B) 成分が15～68重量%、好ましくは20～60重量%、(C) 成分が2～30重量%、好ましくは3～25重量%の範囲である。(A) 成分が30重量%未満では、ポリアミドを連続相とすることが難しく、ポリアミドの特長である耐油性、成形加工性等を損なうため好ましくなく、(A) 成分が83重量%を超えると、ポリアミドの欠点である耐水性や寸法性が改良されず好ましくない。(C) 成分が2重量%未満では耐衝撃性が不十分であり、30重量%を超えると剛性および耐熱性が低下し好ましくない。

#### 【0026】

本発明の熱可塑性樹脂組成物を溶融混練する温度及び時間は、使用するポリアミドの種類や、配合比によって任意に設定すれば良いが、通常、240～360℃、好ましくは280～340℃の範囲の温度が、また0.1～10分、好ましくは0.3～3分程度の混練時間が適当である。溶融混練装置としては、1軸押出機、2軸押出機、ニーダー、ロールなどを用いることができるが、特に好適な

のは押出機、中でもサイドフィード口を複数個有する 2 軸押出機が特に好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、所望に応じて他の各種樹脂添加剤を含有させることが出来る。各種樹脂添加剤としては、例えば、異なる熱可塑性樹脂同士を相容させる相容化剤、熱安定剤、酸化防止剤、耐候性改良剤、造核剤、導電性付与剤、発泡剤、難燃剤、耐衝撃改良剤、可塑剤、流動性改良剤、染料、顔料、有機充填剤、補強剤、有機過酸化物、分散剤などが挙げられる。

#### 【0027】

本発明の熱可塑性樹脂組成物から成形品を製造する方法は特に限定されるものではなく、熱可塑性樹脂について一般的に採用されている射出成形法、中空成形法、押出成形法、シート成形法、回転成形法、積層成形法、プレス成形法、ガスアシスト成形法などが用いられ、各種成形後にその成形品を切削加工することも当然可能である。

本発明の熱可塑性樹脂組成物及びその成形品は主に自動車材料材料として好適である。具体的にはインストルメンタルパネル、コンソールボックス、グローブボックス、ステアリングホイール、トリム、モール、ランプハウジング、フロントグリル、マッドガード、バンパー、サイドバンパー、フューエルリット、ファイシャ、フェンダー、ドアパネル、およびボディなどの部品に用いられ、なかでドアパネルやフューエルリットなどの部品に最適な材料である。

#### 【0028】

##### 【実施例】

つぎに、実施例などにより本発明を具体的に説明する。以下の実施例は、いずれも例示的なものであって、本発明を限定するものではない。実施例および比較例において使用した成分は以下のものである。

##### (A) 成分：ポリアミド

a-1 ;  $\eta_r = 2.60$  (98%硫酸、25℃) のポリアミド 6, 6

a-2 ;  $\eta_r = 2.50$  (98%硫酸、25℃) のポリアミド 6

a-3 ;  $\eta_r = 3.50$  (98%硫酸、25℃) のポリアミド 6, 6

a-4 ;  $\eta_r = 1.90$  (98%硫酸、25℃) のポリアミド 6, 6

## 【0029】

(B) 成分: ポリフェニレンエーテル

b-1; 固有粘度が0.52 (30℃、クロロホルム中)であるポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテル

b-2; 固有粘度  $[\eta]$  0.42のポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル) 100重量部に対して、無水マレイン酸1重量部を添加し、250~300℃に加熱したベント付き二軸押出機 (ZSK-25; W&P社製) を用いて熔融混練し、未反応の無水マレイン酸を減圧下で除去しながら押出を実施して得られた、無水マレイン酸が0.4重量%が付加した酸変性ポリフェニレンエーテル。

## 【0030】

(C) 成分: ゴム状重合体

c-1; 水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体 (シェル (株) 製、クレイトン G1651、スチレン含量33%、重量平均分子量20万)

c-2; 水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体 (シェル (株) 製、クレイトン G1650、スチレン含量29%、重量平均分子量10万)

c-3; 水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体 (旭化成 (株) 製、タフテック H1081、スチレン含量60%、重量平均分子量8万)

(D) 成分: 相容化剤

d-1; 無水マレイン酸

## 【0031】

(E) 成分: 複合無機フィラー

e-1; 平均粒子径4  $\mu\text{m}$ で平均繊維長32  $\mu\text{m}$  (アスペクト比=8)、含水率0.1重量%、1000℃での加熱減量が0.7重量%のウォラストナイトをベースに0.5%アミノシランで処理したウォラストナイト。



e-2 ; 平均粒子径  $5\ \mu\text{m}$  で平均繊維長  $65\ \mu\text{m}$  (アスペクト比=13)、含水率0.1重量%、 $1000^{\circ}\text{C}$ での加熱減量が0.7重量%のウォラストナイトをベースに0.5%アミノシランで処理したウォラストナイト。

e-3 ; 平均粒子径  $8\ \mu\text{m}$  で平均繊維長  $136\ \mu\text{m}$  (アスペクト比=17)、含水率0.1重量%、 $1000^{\circ}\text{C}$ での加熱減量が0.7重量%のウォラストナイトをベースに0.5%アミノシランで処理したウォラストナイト。

#### 【0032】

e-4 ; 平均粒子径  $10\ \mu\text{m}$  で平均繊維長  $156\ \mu\text{m}$  (アスペクト比=13)、含水率0.1重量%、 $1000^{\circ}\text{C}$ での加熱減量が0.7重量%のウォラストナイトをベースに0.5%アミノシランで処理したウォラストナイト。

e-5 ; 平均粒子径  $3.4\ \mu\text{m}$  でアスペクト比が5のタルクをベースに0.5%アミノシランで処理したタルク。

e-6 ; 平均粒子径  $4\ \mu\text{m}$  で平均繊維長  $32\ \mu\text{m}$  (アスペクト比=8)、含水率0.1重量%、 $1000^{\circ}\text{C}$ 加熱減量が1.8重量%のウォラストナイトをベースに0.5%アミノシランで処理したウォラストナイト。

#### 【0033】

##### [評価方法]

##### (1) 物性評価

実施例および比較例で得られたペレットを $80^{\circ}\text{C}$ で3時間乾燥した後、シリンダー温度 $290^{\circ}\text{C}$ に設定された成形機(東芝機械(株)製IS80C)を用いて、金型温度 $70^{\circ}\text{C}$ 、冷却時間30秒の条件で物性評価用試験片を作成し、次の物性測定ならびに試験を実施した。

##### ① メルトフローレイト (MFR)

実施例、比較例で得られたペレットを $140^{\circ}\text{C}$ で5時間真空乾燥した後、ASTM-D-1238に準拠して求めた。但し、荷重は5kg、設定温度は $280$

℃で行った。

② 引張強度、伸度

ASTM-D-638に準拠して求めた。

③ 曲げ強度、曲げ弾性率

ASTM-D-790に準拠して求めた。

④ アイゾッド衝撃強度（ノッチ付き、1/8インチ厚さ）

ASTM-D-256に準拠して求めた。

【0034】

（2）熱変形温度

ASTM-D-648に準拠し、荷重1.82MPaと0.42MPaで測定した。

（3）面衝撃強度

グラフィックインパクトテスター（東洋精機（株）社製）を用い、50×90×3mmの平板を用い、全吸収エネルギーを測定した。

（4）線膨張係数

前述の射出成形で得られた引張試験用の厚さ3.2mm試験片の中央部分から10mm長さの試験片を切り出し、TMA-40（島津製作所製）で-30～80℃の線膨張係数を測定した。

【0035】

（5）成形収縮率

射出成形機（東芝機械（株）製IS80C、シリンダー温度290℃、成形サイクル1分）で100×100×3mmの試験片を成形し、23℃、絶乾状態で2日間放置後、成形収縮率を測定した。

（6）表面外観

50×90×3mmの平板を用いて以下の基準で外観を評価した。

◎；ゲート部のフローマーク殆ど認められないもの。

○；ゲート部のフローマークが試験片の1/4以下であるもの。

△；ゲート部のフローマークが試験片の1/2以下であるもの。

×；ゲート部のフローマークが試験片の1/2以上であるもの。

## 【0036】

## 【実施例 1】

スクリー径 25 mm の同方向回転二軸押出機のトップ（前段）から、（b-1）成分 28 重量部、（c-1）成分 9 重量部、（d-1）成分 0.5 重量部、および安定剤としてのトリ（2,4-ジターシャリブチルフェニル）フォスファイト（チバガイギー社製、イルガフォス 168）0.15 重量部、酸化亜鉛 0.15 重量部、硫化亜鉛 0.15 重量部を混合したものを 3.795 kg/h r でフィードし、押出機の中段に設けられたサイドフィード口（1）より（a-1）成分を 4.3 kg/h r でフィードし、さらに押出機の後段に設けられたサイドフィード（2）より（e-1）を 2.0 kg/h r でフィードし、300℃、300 rpm で押出混練し、組成物ペレットを得た。次いで前記した方法により各種試験を行った。結果を表 1 に示す。

## 【0037】

## 【実施例 2～3、比較例 1、2】

実施例 1 の（e-1）成分を表 1 記載の成分に変更する以外は実施例 1 と全く同様に実施した。結果を表 1 に示す。

## 【比較例 3】

実施例 1 の（a-1）成分を（a-3）成分に変更する以外は実施例 1 と全く同様に実施した。結果を表 1 に示す。

## 【実施例 4、5】

実施例 1 の（a-1）成分を表 1 記載の成分に変更する以外は実施例 1 と全く同様に実施した。結果を表 1 に示す。

## 【0038】

## 【実施例 6】

スクリー径 25 mm の同方向回転二軸押出機のトップ（前段）から、（b-2）成分 28 重量部、（c-1）成分 9 重量部、および安定剤としてのトリ（2,4-ジターシャリブチルフェニル）フォスファイト（チバガイギー社製、イルガフォス 168）0.15 重量部、酸化亜鉛 0.15 重量部、硫化亜鉛 0.15 重量部を混合したものを 3.745 kg/h r でフィードし、押出機の中段に設

けられたサイドフィード口 (1) より (a-1) 成分を 4.3 kg/hr でフィードし、さらに押出機の後段に設けられたサイドフィード (2) より (e-1) を 2.0 kg/hr でフィードし、300℃、300 rpm で押出混練りし、組成物ペレットを得た。ついで前記した方法により各種試験を行った。結果を表 1 に示す。

**【0039】****【実施例 7】**

実施例 6 の (a-1) 成分を (a-1) 成分と (a-2) の併用に変更する以外は実施例-6 と全く同様に実施した。結果を表-1 に示す。

**【実施例 8～12】**

実施例 1 の (c-1) 成分を表-2 記載のごとく (c-3) 成分との併用、若しくは (c-3) 成分に変更する以外は実施例-1 と全く同様に実施した。結果を表-2 に示す。

**【実施例 13～15】**

実施例 1 の (c-1) 成分を表-2 記載のごとく (c-2) 成分に変更、若しくは (c-2) と (c-3) 成分との併用にする以外は実施例-1 と全く同様に実施した。結果を表-2 に示す。

**【実施例 16】**

実施例 1 の (e-1) 成分を表-2 記載のごとく (e-6) 成分に変更する以外は実施例-1 と全く同様に実施した。結果を表-2 に示す。

**【0040】**

【表 1】

表 1

		実施例 - 1	実施例 - 2	実施例 - 3	比較例 - 1	比較例 - 2	比較例 - 3	比較例 - 4	実施例 - 4	実施例 - 5	実施例 - 6	実施例 - 7
組成	(A) ポリアミド樹脂	43	43	43	43	43			43	21.5 21.5	43	21.5 21.5
	(a-1)											
	(a-2)											
	(a-3)						43					
	(a-4)							43				
	(B) ポリエポキシ樹脂	28	28	28	28	28			28	28	28	28
組成	(b-1)											
	(b-2)											
	(c-1)	9	9	9	9	9			9	9	9	9
	(c-2)											
	(c-3)											
	(D) 相容化剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
組成	(d-1)											
	(e-1)	20	20	20	20	20						
	(e-2)											
	(e-3)											
	(e-4)											
	(e-5)											
物性・その他	(E) 無機フィラー混合物											
	MFR (g/10min)	26	26	24	24	13	7	65	35	34	30	38
	引張強度 (MPa)	72	72	72	75	61	70	71	71	68	72	68
	引張伸び (%)	11	12	10	9	3	10	3	12	16	12	16
	曲げ強度 (MPa)	117	117	120	128	94	110	118	114	109	116	110
	曲げ弾性率 (MPa)	4480	4500	4680	4800	3610	4060	4520	4320	4240	4490	4280
物性・その他	シャルピー衝撃強度 (J/m)	75	71	63	45	44	76	34	71	74	75	70
	面衝撃強度 (J)	6.6	6.4	5.7	2.5	1.3	6.8	0.8	5.0	7.0	6.3	7.2
	HDT (°C) 0.46Mpa	220	223	228	233	205	216	212	198	205	220	206
	1.82Mpa	172	175	176	179	148	167	166	156	168	172	169
	線膨張係数 (1/°C)	4.4	4.1	3.7	3.3	5.6	5.0	4.4	4.1	4.0	4.3	4.0
	×10 <sup>-5</sup>	8.2	8.3	8.4	8.4	7.4	8.3	8.2	8.2	8.4	8.2	8.2
物性・その他	成形収縮率 (%)	0.88	0.86	0.79	0.70	1.09	0.99	0.86	0.87	0.87	0.84	0.85
	流動方向	1.23	1.22	1.25	1.26	1.35	1.20	1.27	1.05	1.12	1.13	1.12
	直角方向											
	流動方向											
	直角方向											
	成形品外観	○	○	○	△	○	×	◎	◎	◎	◎	◎

【0041】

【表2】

		実施例 -1	実施例 -8	実施例 -9	実施例 -10	実施例 -11	実施例 -12	実施例 -13	実施例 -14	実施例 -15	実施例 -16
組成	(A)ポリアミド樹脂	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
	(a-1)										
	(a-2)										
	(a-3)										
	(a-4)										
	(b-1)	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
	(b-2)										
	(c-1)	9	7	6	4.5	3		9	6	3	9
	(c-2)										
	(c-3)		2	3	4.5	6	9		3	6	
物性・その他	(D)相容化剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	(d-1)										
	(E)無機フィラー混合物	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	(e-1)										
	(e-2)										
	(e-3)										
	(e-4)										
	(e-5)										
	(e-6)										
	MFR (g/10min)	26	26	26	27	26	26	27	27	27	26
物性・その他	引張強度(MPa)	72	72	72	72	73	74	72	72	72	72
	引張伸び(%)	11	12	12	12	12	11	12	12	12	11
	曲げ強度(MPa)	117	117	117	118	118	120	117	117	118	117
	曲げ弾性率(MPa)	4480	4480	4480	4500	4520	4550	4460	4480	4530	4500
	7/10°衝撃強度(J/m)	75	75	74	75	71	60	68	68	68	75
	面衝撃強度(J)	6.6	6.6	6.6	6.5	6.3	5.2	6.0	6.0	6.0	6.8
	HDT(°C) 0.46Mpa	220	220	220	221	221	220	221	222	221	221
	1.82Mpa	172	180	182	183	183	183	173	182	183	173
	線膨張係数(1/°C)	4.4	4.4	4.4	4.4	4.3	4.4	4.4	4.3	4.4	4.3
	×10 <sup>-5</sup>	8.2	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.2	8.2	8.2	8.2
成形品外観	流動方向	0.88	0.87	0.87	0.87	0.86	0.89	0.89	0.89	0.88	0.88
	直角方向	1.23	1.23	1.22	1.22	1.22	1.23	1.22	1.22	1.22	1.22
	流動方向	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△

## 【0042】

## 【発明の効果】

本発明の組成物は、ポリアミド樹脂／ポリフェニレンエーテル樹脂／ゴム状重合体／相容化剤／無機フィラーからなる組成物の優れた剛性、耐衝撃性及び耐熱性をさらに高め、線膨張化を図り、さらには成形性と表面外観の優れた組成物が得られた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリアミド樹脂／ポリフェニレンエーテル樹脂／ゴム状重合体／相容化剤／無機フィラーからなる組成物の優れた剛性、耐衝撃性及び耐熱性をさらに高めつつ、線膨張化を図り、さらには成形性と表面外観の優れた組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリアミド樹脂；30～83重量%、(B) ポリフェニレンエーテル樹脂；15～68重量%、(C) ゴム状重合体；2～30重量%からなる樹脂100重量部に対して、(D) 相容化剤；0.05～2重量部、(E) ウォラストナイト；2～70重量%からなる樹脂組成物であり、(A) 成分のポリアミドが相対粘度 $\eta_{r2}$  1～2.8の範囲であり、(E) 成分のウォラストナイトが平均粒子径が2～9 $\mu\text{m}$ でアスペクト比が5以上である熱可塑性樹脂組成物。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-113589
受付番号	50300643300
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 4月21日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 4月18日
-------	-------------

次頁無

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）  
【提出日】 平成15年10月 7日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2003-113589  
【承継人】  
【識別番号】 303046314  
【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社  
【代表者】 藤原 健嗣  
【提出物件の目録】  
【物件名】 商業登記簿謄本 1  
【援用の表示】 平成 0 3 年特許願第 0 4 6 6 5 4 号  
【物件名】 承継証明書 1  
【援用の表示】 平成 0 3 年特許願第 0 4 6 6 5 4 号

特願 2003-113589

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日	2001年 1月 4日
[変更理由]	名称変更
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名	旭化成株式会社

特願 2003-113589

出願人履歴情報

識別番号

[303046314]

1. 変更年月日

2003年 8月20日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

氏名

旭化成ケミカルズ株式会社